

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
5 février 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/011575 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C10L(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002359

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2003 (25.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/09508 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TOTAL  
FRANCE [FR/FR]; 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

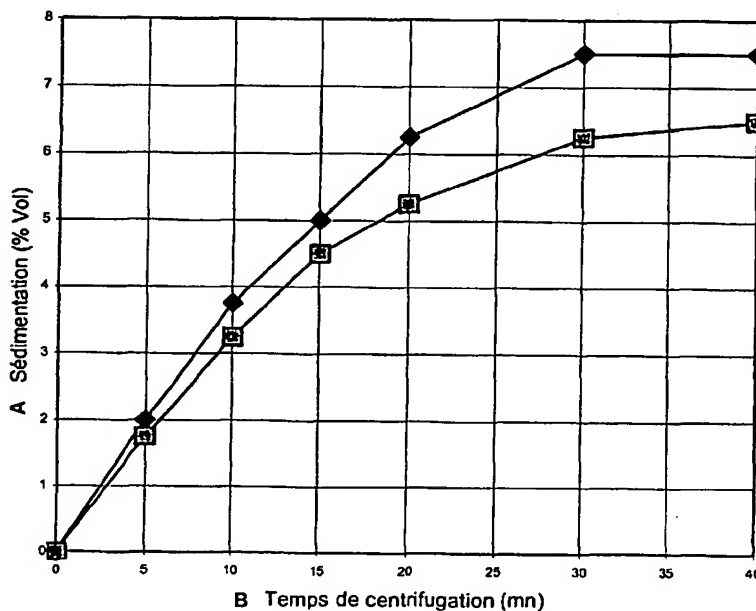
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TORT,

Frédéric [FR/FR]; 11, rue Mère Elise Rivet, F-69530  
Brignais (FR). SCHMELZLE, Pierre [FR/FR]; 1 bis, rue  
Condamine, F-42220 Saint Julien Molin Molette (FR).  
DALIX, Laurent [FR/FR]; La Panissière, F-38540 Saint  
Just Chaleyssin (FR).(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet  
Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: EMULSIFIED WATER/HYDROCARBON FUEL, PREPARATION AND USES THEREOF

(54) Titre : COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU/HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS



C ♦ Carburant A3

D ■ Carburant A5

A...SEDIMENTATION (VOLUME %)  
B...CENTRIFUGING TIME (MINUTES)

C...FUEL A3

D...FUEL A5

(57) Abstract: The invention concerns an emulsified fuel containing a hydrocarbon liquid phase, an aqueous phase and at least one emulsifier, having a water/hydrocarbon ratio ranging between 5/95 and 35/65. The invention also concerns the method for making such a fuel.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un combustible émulsionné contenant une phase liquide hydrocarbonée, une phase aqueuse et au moins un agent émulsifiant, présentant un rapport en poids eau/hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65. L'invention a également pour objet son procédé de fabrication.



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES,  
SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

5        La présente invention concerne un combustible constitué d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides, destiné à être utilisé dans les moteurs et les machines thermiques. Plus précisément, la présente invention concerne un combustible émulsionné eau/hydrocarbures, dont la teneur de la phase  
10 hydrocarbonée en certaines paraffines permet de réduire les émissions lors de la combustion.

      Depuis plusieurs années, la plupart des compagnies pétrolières travaillent à la mise au point de combustibles (et en particulier de carburants) comprenant des produits de  
15 substitution aux hydrocarbures d'origine pétrolière, dans un souci à la fois d'économie des hydrocarbures et de limitation de la pollution. Ainsi, l'eau est très vite apparue comme un substituant partiel particulièrement intéressant, à condition d'être maintenue en émulsion stable avec les hydrocarbures.

20        Ainsi, les demandes de brevet WO 93/18117, WO 97/34969 et WO 01/48123 décrivent des combustibles constitués d'un mélange contenant en général au moins 5% en poids d'eau et des hydrocarbures, maintenu en émulsion grâce à l'utilisation de compositions particulières d'additifs tensio-actifs. Par  
25 rapport à un carburant traditionnel constitué exclusivement d'hydrocarbures, ces combustibles permettent, lors de la combustion dans un moteur diesel, de réduire les émissions en composés polluants tels qu'en particulier les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les particules solides et les  
30 hydrocarbures imbrûlés.

      La demande de brevet DE 3023372 décrit un carburant pour moteurs diesel constitué d'une émulsion comprenant au moins 80% en volume d'hydrocarbures et de 12 à 20% en volume d'eau, ainsi que de 0,5 à 1,5% en volume d'un agent émulsifiant qui  
35 est un éther d'alkylphénol et de polyglycol. Les hydrocarbures sont un mélange d'au moins 10% en volume d'une « huile moyenne » (du type des gazoles classiques) et d'au plus 90% en

volume d'une « huile lourde » qui peut être constituée en particulier, en tout ou partie, d'huile végétale. L'avantage principal de ce carburant est qu'il permet d'économiser de manière substantielle les coupes d'hydrocarbures à la base des gazoles classiques, en les substituant partiellement par deux autres constituants (l'eau et des huiles végétales).

La présente invention vise à proposer un combustible émulsionné à base d'hydrocarbures et d'eau, qui permet de réduire encore les émissions polluantes par rapport aux carburants émulsionnés connus dans l'art antérieur.

En effet la Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, ces émissions pouvaient être sensiblement réduites à condition que les hydrocarbures entrant dans la composition de l'émulsion contiennent une quantité substantielle d'une famille particulière de paraffines, à savoir les normales paraffines (paraffines linéaires) en C8 à C22 (c'est à dire dont le squelette est constitué de 8 à 22 atomes de carbone). Des mélanges de telles normales paraffines sont envisagés.

A cet effet, la présente invention concerne un combustible émulsionné contenant une phase liquide hydrocarbonée, une phase aqueuse et au moins un additif émulsifiant, et qui présente un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65. Ce combustible se caractérise en ce que la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35 % en poids de normales paraffines en C8 à C22.

Par rapport aux combustibles émulsionnés connus, le combustible selon la présente invention permet de diminuer de manière notable les émissions lors de la combustion dans un moteur thermique ou une chaudière, en particulier les émissions d'oxydes d'azote et de particules solides. Cet effet est d'autant plus important lorsque lesdites normales paraffines sont en C13 à C19. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35% en poids de normales paraffines en C13 à C19.

Par ailleurs, la présence dans la phase hydrocarbonée des normales paraffines ci-avant s'est avéré avoir un effet

particulièrement bénéfique sur le délai d'auto-inflammation et l'indice de cétane du combustible. Cet avantage est particulièrement appréciable lorsque ledit combustible est un carburant pour véhicules diesel, puisque ces paramètres  
5 représentent la qualité de la combustion du carburant dans un moteur diesel standard. La mise en œuvre de l'invention permet, par rapport à une émulsion eau / hydrocarbures classique identique par ailleurs, de gagner jusqu'à 10 points d'indice de cétane.

Cet effet est d'autant plus avantageux que les normales paraffines considérées dans l'invention se sont avérées avoir, au regard de l'augmentation de l'indice de cétane, un effet de synergie avec les additifs usuellement employés pour augmenter l'indice de cétane des carburants diesel, ou additifs  
15 « procétane » (généralement des nitrates d'alkyles ou des peroxydes organiques). L'invention permet donc, à teneur égale en additif de procétane, d'obtenir des carburants plus performants. L'invention permet également de réduire la teneur du carburant en additif procétane. En d'autres termes,  
20 l'invention permet d'obtenir des combustibles présentant une excellente qualité de combustion sans utiliser des teneurs élevées en additif procétane, susceptible d'interagir négativement avec les autres additifs ou d'avoir des effets secondaires indésirables lorsqu'ils sont utilisés à fortes  
25 doses.

Enfin, la présente invention s'est avérée avoir un effet bénéfique sur la stabilité de l'émulsion, telle que mesurée par centrifugation selon la norme NF M07 101. En particulier, la stabilité au stockage tant à température ambiante qu'à  
30 chaud (75°C) est sensiblement améliorée.

Le combustible émulsionné selon l'invention contient une phase liquide hydrocarbonée et une phase aqueuse. De préférence, le rapport en poids eau / hydrocarbures est compris entre 8/92 et 20/80.

35 Selon l'invention, la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35% en poids de normales-paraffines en C8 à C22. Avantagusement, ladite phase hydrocarbonée contient de 8 à

20% en poids, et de préférence de 10 à 20% en poids, desdites normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

La phase hydrocarbonée peut être constituée de tout mélange d'hydrocarbures, à condition qu'il contienne en quantité  
5 appropriée les normales-paraffines requises.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase hydrocarbonée comprend au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène, sélectionnée de telle sorte qu'elle contienne de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à  
10 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

Selon un deuxième mode de réalisation, qui est le mode préféré, la phase hydrocarbonée est constituée d'un carburant  
15 hydrocarboné classique auquel a été ajoutée au moins une coupe riche en normales-paraffines. La phase hydrocarbonée comprend alors un mélange constitué d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe riche en normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19. Par  
20 « riche » on entend que ladite coupe contient au moins 50% en poids desdites normales-paraffines, de préférence au moins 80% en poids, encore plus préférentiellement au moins 90% en poids.

Ladite coupe riche en normale paraffine est alors mélangée  
25 à la (les) coupe(s) d'hydrocarbures en fonction de leurs teneurs respectives en normales paraffines, en des proportions telles que la phase hydrocarbonée résultante contienne de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines  
30 en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

Ladite coupe riche en normales paraffines peut être d'origines diverses.

Il peut s'agir, selon une première variante, d'une coupe d'origine pétrolière, obtenue au cours des opérations de  
35 raffinage du pétrole. Certaines coupes telles que des essences, des kérosènes voire des gazoles légers peuvent, de manière connue en soi, renfermer des quantités importantes de

normales-paraffines. Citons à titre d'exemple non limitatif les essences, kérosènes et distillats « straight run » (résultant directement de la distillation du pétrole brut), ou ceux issus des procédés de craquage catalytique, d'hydrocraquage, d'hydro-traitement. Il est alors possible de fractionner de telles coupes par distillation, de manière à isoler une coupe renfermant une quantité substantielle des normales paraffines requises dans la présente invention. Il est en particulier possible, à partir de telles coupes, d'isoler les normales paraffines au moyen de tamis moléculaires appropriés, qui permettent de séparer les normales-paraffines des autres hydrocarbures (en particulier les iso-paraffines), et de préparer ainsi des coupes d'origine pétrolière contenant au moins 80% en poids des normales paraffines requises.

Selon une deuxième variante, ladite coupe riche en normales paraffines comprend des paraffines de synthèse obtenues par oligomérisation d'oléfines comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir d'hydrocarbures légers tels que le méthane, le gaz naturel.

Selon une troisième variante particulièrement avantageuse, ladite coupe riche en normales paraffines comprend au moins une huile et/ou une graisse animale ou végétale hydrotraitee. En effet, de manière connue en soi, un hydrotraitement complet des triglycérides d'acides gras contenus dans les matières grasses animales ou végétales permet, par hydrocraquage de la structure triglycéride et hydrogénation complète des acides gras, d'obtenir des coupes de normales paraffines sous forme particulièrement pure, c'est à dire quasiment exemptes d'autres hydrocarbures. En choisissant de manière appropriée les huiles ou graisses de départ, en particulier en fonction de la longueur et la structure des acides gras, et en appliquant un traitement comprenant un hydrotraitement dans des conditions appropriées suivi d'un fractionnement (généralement par distillation) des effluents, il est possible d'obtenir des coupes très riches en normales paraffines en C8 à C22.

L'huile ou la graisse de départ peut être avantageusement choisie parmi :

les huiles végétales telles que par exemple les huiles de colza, de soja, de tournesol, de palme, de canola, les huiles  
5 extraites des arbres résineux (notamment les conifères résineux) ;

les graisses animales telles que par exemple les graisses purifiées (« yellow grease »), le suif, les gras de volaille ;

les huiles ou graisses alimentaires usées, telles que  
10 celles récupérées de la restauration, et qui comprennent généralement un mélange de graisses animales et d'huiles végétales ;

et les mélanges des produits ci-avant.

Les conditions opératoires dans lesquelles ces huiles ou  
15 graisses sont transformées en paraffines comprennent une étape clef d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur à base de métaux de transition, à une température de préférence comprise entre 350 et 450°C et une pression d'hydrogène allant de 4 MPa à 15 MPa. Les effluents sont alors récupérés et fractionnés,  
20 de manière à obtenir les normales paraffines désirées. On peut utiliser par exemple les procédés tels que décrits dans les brevets US 4.992.605 et US 5.705.722.

Il est bien entendu possible de combiner les trois variantes décrites ci-avant, et d'incorporer dans la phase  
25 hydrocarbonée à la fois une coupe riche en normales paraffines d'origine pétrolière, et/ou une coupe riche en normales paraffines comprenant des paraffines de synthèse et/ou une coupe riche en normales paraffines à base d'huile ou de graisse animale ou végétale hydrotraitée.

30 Comme coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, il est possible d'employer des coupes et des mélanges de coupes d'origine et de nature très diverses. Ce choix est essentiellement dicté par  
35 l'utilisation à laquelle le combustible est destiné, par la disponibilité des diverses coupes d'hydrocarbures, et par des considérations économiques (coût du combustible).



Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, est  
5 avantageusement choisie parmi les bases entrant dans la composition des carburants traditionnels, et qui comprennent notamment les coupes essence (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 25 à 200°C), les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène (intervalle de  
10 distillation généralement compris dans la gamme 160 à 240°C) et les coupes gazole (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 400°C), les biocarburants, et les mélanges de telles coupes. Ces coupes peuvent être issues du raffinage pétrolier, de l'agriculture (cas des biocarburants),  
15 ou être des hydrocarbures de synthèse.

Par biocarburant on désigne les alcools légers tels que l'éthanol, les huiles d'origine végétale et ou animale et les esters de telles huiles. La phase hydrocarbonée du combustible selon l'invention peut ainsi avantageusement contenir de 0,1 à  
20 60% en, poids, et de préférence de 0,5 à 50 % en poids de biocarburant. Les biocarburants préférés sont les esters d'alcools contenant de 1 à 4 atomes de carbone et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras contenant de 16 à 22 atomes de carbones. Les biocarburants particulièrement préférés sont  
25 les esters méthyliques d'huiles végétales telles que par exemple, mais non limitativement, les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'olive, de palme.

Lorsque le combustible est destiné à des utilisations autres, la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la  
30 coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, peut être choisie parmi les coupes citées ci-avant pour les carburants, mais aussi parmi les distillats sous vide intermédiaires (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 350 à 450°C),  
35 les distillats sous vide lourds (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 400 à 550°C), voire les résidus de distillation, et de manière générale parmi toutes

les coupes traditionnellement employés dans les combustibles tels que par exemple les FOD (Fuel Oil Domestique), les fiouls, les mazouts, les huiles de chauffe et les mélanges de telles coupes.

5 Le carburant selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion de fines gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement dans la phase hydrocarbonée. Avantageusement, le diamètre moyen des gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement dans la phase hydrocarbonée  
10 est inférieur ou égal à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence à 3  $\mu\text{m}$ , encore plus préférentiellement à 1  $\mu\text{m}$ . De préférence, le profil granulométrique des tailles de gouttes est du type monodispersé autour d'une valeur d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . Les valeurs  
15 ci-avant de taille moyenne des gouttelettes correspondent à des mesures effectuées par la technique de la granulométrie laser.

Pour que l'émulsion soit stable au cours du temps (c'est à dire pour que les gouttelettes d'eau restent dispersées de manière homogène dans la phase hydrocarbonée, et éviter leur  
20 coalescence conduisant à terme à la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique), elle contient au moins un agent émulsifiant. Par agent émulsifiant, on désigne tout additif ou mélange d'additifs possédant des propriétés tensioactives, aptes à garantir la stabilité des fines  
25 gouttelettes de phase aqueuse dans la phase organique. De nombreux additifs peuvent être employés à cet effet, en particulier des émulsifiants ioniques ou non ioniques, synthétiques ou d'origine naturelle tels que par exemple, mais non limitativement des composés choisis parmi les acides gras,  
30 les dérivés d'acides gras, les alcools gras, les amines grasses éthoxylées, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés et leurs mélanges.

Avantageusement, l'agent émulsifiant contient au moins un additif émulsifiant organique non-ionique, de préférence  
35 d'origine naturelle. A titre d'exemple citons les acides gras et leurs dérivés, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés.

De manière particulièrement avantageuse, l'agent émulsifiant est constitué d'un mélange d'au moins deux additifs émulsifiants. Des exemples de tels agents émulsifiants sont décrits dans les demandes de brevet WO 5 97/34969 et WO 01/48123.

La teneur du combustible en agent émulsifiant dépend, de manière connue en soi, de la nature et de l'efficacité de cet agent. D'une manière générale, les additifs utilisés comme agents émulsifiants sont généralement incorporés dans les 10 émulsions à des teneurs qui peuvent aller de 0,5 à 5 % en poids. De préférence, le combustible selon l'invention présente une teneur en agent émulsifiant comprise entre 1 et 3 % en poids.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut 15 avantageusement contenir un ou plusieurs agents biocides, de préférence dans sa phase aqueuse. Cet agent biocide est de préférence un bactéricide et/ou un fongicide. Comme exemples non limitatifs d'agents biocides, citons les isothiazolones et leurs dérivés chlorés, les chlorures de benzalkonium, les 20 peroxydes organiques, les isothiocyanates.

Le combustible émulsionné peut également comprendre au moins un agent anti-gel. Comme agents anti-gel, on peut employer par exemple des alcools, des glycols, des dérivés de glycols ou d'alcools, des solutions salines.

Il peut également contenir au moins un agent anti-suies. 25 Comme exemple de tels agents, citons les additifs constitués par un ou plusieurs catalyseurs métalliques ou alcalino-terreux aptes à favoriser les réactions de post-combustion des suies. Les catalyseurs préférés sont à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges. Ces 30 promoteurs catalytiques de destruction des suies sont d'autant plus faciles à introduire que ce sont généralement des composés dont les sels sont solubles dans l'eau, donc dans la phase aqueuse des émulsions selon l'invention.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme 35 carburant pour moteurs thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence

inférieure ou égale à 350 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme  
5 combustible pour machines thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

10 Quelle que soit son utilisation, la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques du combustible selon l'invention, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6 % en poids.

15 Par ailleurs, pour une utilisation comme carburant, le combustible émulsionné selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs autres additifs, qui peuvent être tout additif usuellement employé dans des carburants, dont par exemple, mais non limitativement :

20 - un ou plusieurs additifs procétane, tels que par exemple les nitrates d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 3 à 20 et de préférence de 5 à 15 atomes de carbone (en particulier le nitrate de 2-éthyl-  
25 hexyle), les peroxydes organiques et en particulier les peroxydes d'aryle dans lesquels le groupe aryle est un groupe benzyle ou un groupe benzyle substitué ( par exemple le peroxyde de benzoyle), ou les peroxydes d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de  
30 préférence ramifié et saturé) contient de 2 à 20 et de préférence de 2 à 15 atomes de carbone (par exemple le peroxyde de tertio-butyle) ;

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité tels que par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA),  
35 éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène / éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;

- un ou plusieurs additifs anti-mousse, tels que par exemple les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, les amides d'acides gras ;

5 - un ou plusieurs additifs détergent et/ou anti-corrosion, tels que par exemple les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkyl-amines, les polyalkyles polyamines et les polyéther-amines ;

10 - un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que par exemple les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ;

15 - un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue / ester(méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters d'acides fumarique ou maléique.

20 - un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ;

- un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid, tels que par exemple les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle.

25 En particulier, comme cela a été exposé supra, en raison de l'effet de synergie constaté entre les normales paraffines en C8 à C22 et les additifs procétane, le combustible émulsionné selon l'invention permet de diminuer les taux d'incorporation en de tels additifs, ou, à taux égal d'additif procétane, d'obtenir des carburants plus performants. Cet effet de  
30 synergie est particulièrement efficace lorsque le ratio entre la teneur massique de la phase hydrocarbonée en normales paraffines en C8 à C22 (de préférence en C13 à C19) et la teneur massique du carburant en additifs procétane est comprise entre 5 / 0,5 et 15 / 0,05, de préférence entre 5 /  
35 0,3 et 15 / 0,1.

Le combustible selon l'invention peut être préparé de diverses manières, et notamment par toutes les manières classiques de préparation des émulsions.

On procède avantageusement par préparation préalable de la phase hydrocarbonée, avant d'émulsionner cette dernière avec la phase aqueuse.

L'invention concerne donc également un procédé de préparation d'un combustible émulsionné comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) sélection d'au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; ou

(a') mélange d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe contenant au moins 50% en poids de normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19, de manière à obtenir une phase hydrocarbonée contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; puis

(b) mise en émulsion, en présence d'au moins un agent émulsifiant, de la phase hydrocarbonée obtenue en (a) ou (a') avec une phase aqueuse, selon un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65.

La mise en émulsion proprement dite, ainsi que l'incorporation des divers additifs (dont l'agent émulsifiant) peuvent être effectués de diverses manières.

Il est avantageux de mélanger tout ou partie des additifs avec l'une et/ ou l'autre des phases, préalablement à la mise en émulsion. Par exemple, l'étape (b) peut être réalisée de la manière décrite dans la demande de brevet WO 00/34419, par mélange de l'agent émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

Il est également avantageux de procéder à l'étape (b) de la manière décrite dans la demande de brevet WO 01/36569, par :

(b1) prémélange de l'eau et de l'agent émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis

(b2) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié, choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut être employé dans diverses applications. Il peut être en particulier employé comme carburant pour moteurs thermiques, ou pour piles à combustibles. Son utilisation comme carburant pour moteur diesel est particulièrement avantageuse.

Le combustible selon l'invention peut également être utilisé comme combustible pour machines thermiques telles que par exemple des chaudières industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs. Une utilisation particulièrement avantageuse est celle en tant que FOD (ou Fuel Oil Domestique), c'est à dire en tant que combustible pour les chaudières domestiques.

L'invention concerne enfin une méthode de réduction des émissions des moteurs ou des machines thermiques, comprenant l'utilisation d'un combustible émulsionné tel que décrit ci-avant.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention, sans en limiter la portée.

#### Exemple 1 :

On utilise comme phase liquide hydrocarbonée P1 de référence une coupe gazole classique, qui possède les propriétés suivantes :

Teneur en normales paraffines en C13 à C19 : 4 % en poids

Intervalle de distillation (norme ASTM D86)

point initial : 179°C

point 10% vol : 201°C

point 50% vol : 254°C

point 90% vol : 331°C

point final : 360°C

Teneur en soufre (norme ASTM D5453) : 218 ppm

5 Teneur en azote (norme ASTM D4629) : 189 ppm

Teneur en composés aromatiques (norme ASTM D5186) : 10,5% vol

Viscosité à 40°C (norme ASTM D445) : 2,59 cSt

10 Une deuxième phase hydrocarbonée P2 est préparée à partir de P1, en mélangeant 74,1 parties en poids de P1 avec 6 parties en poids d'une coupe riche en normales paraffines d'origine pétrolière, constituée à plus de 99% en poids de normale paraffine en C14. La teneur en normales paraffines en C13 à C19 de la phase hydrocarbonée P2 ainsi obtenue est de 11,2 % en poids.

15 A partir de P1 et P2, sont préparés les combustibles émulsionnés respectifs A1 et A2, en émulsionnant 80,1% en poids des phases hydrocarbonées respectives P1 et P2 avec 17,4% en poids d'eau, en présence de 2,5% en poids d'agent émulsifiant. L'agent émulsifiant employé à cet effet est  
20 constitué d'un mélange de trois additifs tensioactifs, à savoir un ester d'acide gras et de sorbitan, un acide gras éthoxylé et un alcool gras éthoxylé.

Les émulsions A1 et A2 sont testées en tant que carburant sur un moteur diesel « Detroit Diesel Corporation Series 60 »,  
25 selon les procédures de tests et de mesures d'émissions décrites dans le « California Exhaust Emission Standards and Test Procedures for 1985 and Subsequent Model Heavy-Duty Diesel Powered Engines and vehicles » tel qu'incorporé en référence dans le California Code of Regulations, Title 13,  
30 Section 1956.8(b).

Lors de ces tests, on constate que par rapport au carburant émulsionné A1 de référence, le carburant émulsionné A2 selon l'invention permet de réduire de 3% les émissions d'oxydes d'azote.



Exemple 2 :

Cet exemple illustre l'effet de synergie qui s'exerce sur l'augmentation de l'indice de cétane des émulsions eau / hydrocarbures, lorsque l'émulsion contient à la fois les normales paraffines en C8 à C22 considérées dans l'invention et un (ou plusieurs) additif procétane.

Quatre carburants émulsionnés eau / hydrocarbures (A3 à A7) sont préparés à partir d'un même gazole G de référence. Toutes ces émulsions présentent un rapport en poids eau / hydrocarbures de 10 / 90, et contiennent 2% en poids d'un agent émulsifiant constitué d'un mélange de trois additifs tensioactifs, à savoir un ester d'acide gras et de sorbitan, un acide gras éthoxylé et un alcool gras éthoxylé

Dans les émulsions A3 et A4, la phase hydrocarbonée est constituée à 100% du gazole G. Dans les émulsions A5 et A6, la phase hydrocarbonée est constituée d'un mélange de 90% en poids de gazole G et de 10% en poids d'une coupe C riche en normales paraffines. La coupe C est constituée de graisse animale hydrotraitée, et comprend plus de 95% en poids de normales paraffines en C8 à C22, avec une majorité de normales paraffines en C15 à C18 inclus.

Dans les émulsions A4 et A6, sont ajoutés 0,2% en poids (par rapport au poids total de l'émulsion) d'un additif procétane classique, constitué de nitrate de 2-éthylhexyl.

L'indice de cétane de chacun des carburants émulsionnés A3 à A6 a été mesuré, conformément à la méthode décrite dans la norme ASTM D613. Le tableau I ci-dessous résume les compositions des carburants émulsionnés et donne les indices de cétane obtenus pour chacune.

Tableau I

Emul-sion	Composition phase hydro-carbonée (% en poids)	Teneur de l'émulsion en additif procétane (% en poids)	Indice de cétane mesuré (norme ASTM D613)	Gain de cétane/A3
A3	100% G	0%	43.2	-
A4	100% G	0.2%	48.7	5,5
A5	90% G + 10% C	0%	46,4	3,2
A6	90% G + 10% C	0.2%	53	9,8

Les résultats ci-dessus montrent que si l'incorporation dans le carburant émulsionné d'un additif procétane ou d'une coupe C riche en normales paraffines en C8 à C22 permet d'augmenter l'indice de cétane du carburant (cf. les émulsions A4 et A5, qui contiennent respectivement l'additif procétane et la coupe C, et dont l'indice de cétane est supérieur respectivement de 5,5 et 3,2 points par rapport à l'émulsion A3 qui ne contient ni l'un ni l'autre), l'incorporation conjointe de ces deux éléments dans le carburant émulsionné permet d'obtenir un gain d'indice de cétane supérieur à la somme des gains individuels (cf. l'émulsion A6, qui contient à la fois l'additif procétane et la coupe C, et pour laquelle le gain d'indice de cétane est de 9,8, soit 1,1 point de plus que la somme des gains obtenus pour A4 et A5 soit 8.7).

En d'autres termes, la présence dans la phase hydrocarbonée d'une forte teneur en normales paraffines en C8 à C22 permet d'augmenter de manière importante l'effet de l'additif procétane. En effet, dans l'émulsion classique A3, l'ajout de 0,2% en poids d'additif procétane permet d'augmenter l'indice de cétane de 5,5 points, tandis que dans l'émulsion A5 selon l'invention, l'ajout de 0,2% en poids d'additif procétane permet d'augmenter l'indice de cétane de 6,6 points. L'invention permet donc, à teneur en additif procétane constante, d'augmenter les performances du carburant émulsionné, ou, à performance constante, de réduire les teneurs en additif procétane.

Ainsi, la présence dans les émulsions selon l'invention de teneurs importantes de normales paraffines en C8 à C22

conjointement à l'emploi d'un additif procétane classique procure un véritable effet de synergie sur l'indice de cétane du carburant émulsionné.

5 Exemple 3 :

Cet exemple illustre l'amélioration de la stabilité des combustibles émulsionnés selon l'invention.

10 La stabilité des carburants émulsionnés A3 et A5 de l'exemple 2 a été déterminée à température ambiante, conformément au test de stabilité par centrifugation décrit dans la norme NF M07 101. Le graphique présenté en figure 1 ci-après illustre les résultats obtenus, en terme de sédimentation du carburant (i.e. déphasage de l'émulsion) au cours du temps de centrifugation. Plus le taux de  
15 sédimentation est important, plus l'émulsion est instable.

Les résultats présentés en figure 1 illustrent clairement l'effet bénéfique, en terme de stabilité de l'émulsion, de la présence dans la phase hydrocarbonée d'une teneur importante en normales paraffines en C8 à C22 : l'émulsion A5, dans la  
20 phase hydrocarbonée de laquelle conformément à l'invention a été incorporée une coupe C riche en normales paraffines en C8 à C22, présente une stabilité nettement meilleure à celle de l'émulsion A3 dont la phase hydrocarbonée est constituée exclusivement d'un gazole classique.

REVENDICATIONS

1. Combustible émulsionné contenant une phase liquide hydrocarbonée, une phase aqueuse et au moins un agent émulsifiant, présentant un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35 % en poids de normales paraffines en C8 à C22, la phase aqueuse étant dispersée dans la phase hydrocarbonée.

2. Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35% en poids de normales paraffines en C13 à C19.

3. Combustible selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de 8 à 20% en poids desdites normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

4. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de 10 à 20% en poids desdites normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

5. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène.

6. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend un mélange constitué d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe riche en lesdites normales paraffines, c'est à dire contenant au moins 50% en poids desdites normales paraffines.

7. Combustible selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite coupe riche en normales paraffines est une coupe d'origine pétrolière.

5 8. Combustible selon les revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que ladite coupe riche en normales paraffines comprend des paraffines de synthèse obtenues par oligomérisation d'oléfines comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir  
10 d'hydrocarbures légers.

9. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que ladite coupe riche en normales paraffines comprend au moins une huile et/ou une graisse  
15 animale ou végétale hydrotraitée.

10. Combustible selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'huiles et/ou la graisse est choisie parmi :  
les huiles végétales ;  
20 les graisses animales ;  
les huiles ou graisses alimentaires usées ;  
et les mélanges des produits ci-avant.

11. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6  
25 à 10, caractérisé en ce que la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir ladite phase hydrocarbonée, est choisie parmi les coupes essence, les distillats moyens de préférence choisi parmi les coupes kérosène et les coupes gazole , les  
30 biocarburants de préférence choisi parmi les huiles végétales, estérifiées ou non, et les mélanges de telles coupes.

12. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que la coupe d'hydrocarbures, à  
35 laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir ladite phase hydrocarbonée, comprend au moins une

coupe choisie parmi les distillats sous vide intermédiaires, les distillats sous vide lourds, les résidus de distillation.

13. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que sa teneur en agent émulsifiant est comprise entre 0,5 et 5 % en poids.

14. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent émulsifiant contient au moins un émulsifiant organique non-ionique, de préférence d'origine naturelle, de préférence choisi parmi les acides gras et leurs dérivés, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés.

15. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il contient un bactéricide et/ou un fongicide.

16. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent anti-gel choisi parmi les alcools, les glycols, les dérivés de glycols ou d'alcools, les solutions salines.

17. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent anti-suies, de préférence choisi parmi les catalyseurs à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges.

18. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il contient au moins un additif procétane, de préférence choisi parmi les nitrates d'alkyle, les peroxydes organiques.

19. Combustible selon la revendication 18, caractérisé en ce que le ratio entre la teneur massique de la phase hydrocarbonée en normales paraffines en C8 à C22 et la teneur

massique du carburant en additifs procétane est comprise entre 5 / 0,5 et 15 / 0,05, de préférence entre 5 / 0,3 et 15 / 0,1.

20. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, caractérisé en ce que sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est inférieure ou égale à 350 ppm et de préférence inférieure ou égale à 50 ppm.

21. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, caractérisé en ce que sa teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6% en poids.

22. Procédé de préparation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

(a) sélection d'au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; ou

(a') mélange d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe contenant au moins 50% en poids de normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19, de manière à obtenir une phase hydrocarbonée contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; puis

(b) mise en émulsion, en présence d'au moins un agent émulsifiant, de la phase hydrocarbonée obtenue en (a) ou (a') avec une phase aqueuse, selon un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée par mélange de l'agent émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du

mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

5 24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée par :

(b1) prémélange de l'eau et de l'agent émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent  
10 émulsifiant, puis

(b2) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié.

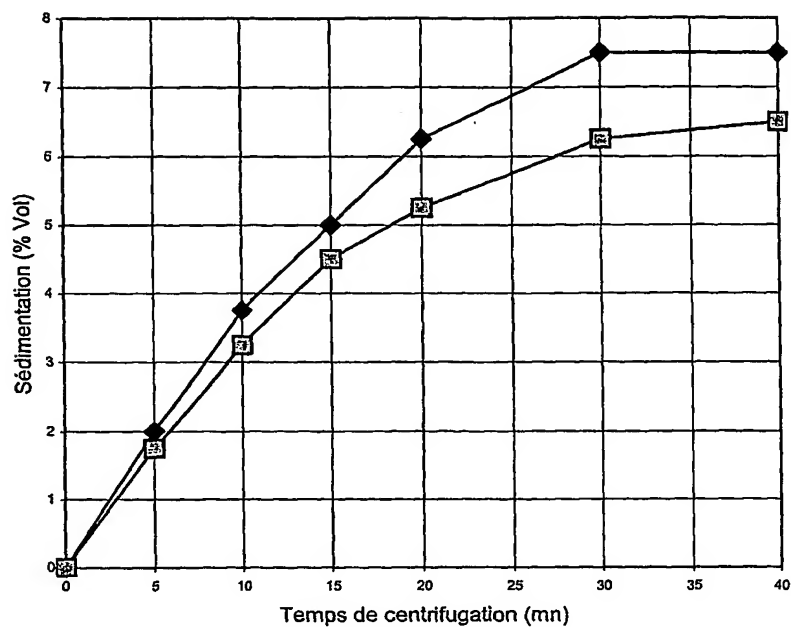
15 25. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme carburant, en particulier comme carburant pour moteur diesel.

20 26. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme combustible pour machines thermiques de préférence choisies parmi les chaudières industrielles ou domestiques, les fours, les turbines, et les générateurs.

25 27. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 en tant que Fuel Oil Domestique.

30 28. Méthode de réduction des émissions des moteurs ou des machines thermiques, comprenant l'utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.





◆ Carburant A3  
■ Carburant A5

FIG 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/02359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10L1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 152 049 A (INTEVEP SA) 7 November 2001 (2001-11-07) page 3, paragraph 31 -page 4, paragraph 32 page 20, paragraph 97; claims ----	1-28
A	US 4 666 457 A (HAYES MICHAEL E ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) column 20, line 35 - line 62 column 21, line 40 -column 22, line 4 column 25, line 47 - line 59 ----	1-28
A	DE 30 43 323 A (GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO) 16 July 1981 (1981-07-16) page 9, paragraph 4; claims 1-6 page 15, paragraphs 2,3 ----- -/-	1-28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2004

Date of mailing of the international search report

23/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertin-van Bommel, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02359

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 88 04311 A (DYNO INDUSTRIER AS) 16 June 1988 (1988-06-16) page 2, line 7 - line 12; claims page 4, line 1 - line 39 -----	1-28
A	US 3 865 606 A (LINDSTADT HANS-JURGEN ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) column 1, line 24 - column 2, line 43 -----	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP93/02359

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1152049	A	07-11-2001	BR 0101697 A	18-12-2001
			CN 1322793 A	21-11-2001
			EP 1152049 A2	07-11-2001
US 4666457	A	19-05-1987	US 4684372 A	04-08-1987
			AT 80414 T	15-09-1992
			AU 6525686 A	05-05-1987
			DE 3686716 D1	15-10-1992
			DE 3686716 T2	04-03-1993
			EP 0243452 A1	04-11-1987
			EP 0479771 A2	08-04-1992
			ES 2002852 A6	01-10-1988
			IE 60177 B1	15-06-1994
			JP 3048514 B2	05-06-2000
			JP 9316468 A	09-12-1997
			JP 8006107 B	24-01-1996
			JP 63501578 T	16-06-1988
			KR 9411834 B1	26-12-1994
			WO 8702376 A1	23-04-1987
			AT 79787 T	15-09-1992
			AU 574403 B2	07-07-1988
			AU 3556584 A	22-05-1985
			DE 3485895 D1	01-10-1992
			DE 3485895 T2	01-04-1993
			DK 171344 B1	16-09-1996
			EP 0144257 A2	12-06-1985
			ES 8605569 A1	01-09-1986
			ES 8603281 A1	16-04-1986
			FI 852614 A	02-07-1985
			JP 2644411 B2	25-08-1997
			JP 5230479 A	07-09-1993
			JP 2543495 B2	16-10-1996
			JP 61501754 T	21-08-1986
			MX 160502 A	12-03-1990
			NO 852637 A ,B,	01-07-1985
			WO 8501889 A1	09-05-1985
			US RE36983 E	12-12-2000
			US 4793826 A	27-12-1988
DE 3043323	A	16-07-1981	US 4332695 A	01-06-1982
			DE 3043323 A1	16-07-1981
			JP 56100897 A	13-08-1981
WO 8804311	A	16-06-1988	AT 64611 T	15-07-1991
			AU 8338887 A	30-06-1988
			BR 8707573 A	21-02-1989
			DE 3770942 D1	25-07-1991
			DK 447088 A	10-08-1988
			EP 0292526 A1	30-11-1988
			FI 883699 A	09-08-1988
			JP 1502122 T	27-07-1989
			NO 883507 A	28-11-1988
			WO 8804311 A1	16-06-1988
US 3865606	A	11-02-1975	DE 2201127 A1	19-07-1973
			BE 793817 A1	10-07-1973
			CA 998909 A1	26-10-1976
			CH 545331 A	15-12-1973

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP83/02359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3865606	A	FI 55450 B	30-04-1979
		FR 2167879 A1	24-08-1973
		GB 1383471 A	12-02-1974
		IT 972523 B	31-05-1974
		JP 48080606 A	29-10-1973
		NL 7300300 A	13-07-1973

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derivé de Internationale No

PCT/ 3/02359

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C10L1/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 152 049 A (INTEVEP SA) 7 novembre 2001 (2001-11-07) page 3, alinéa 31 -page 4, alinéa 32 page 20, alinéa 97; revendications ---	1-28
A	US 4 666 457 A (HAYES MICHAEL E ET AL) 19 mai 1987 (1987-05-19) colonne 20, ligne 35 - ligne 62 colonne 21, ligne 40 -colonne 22, ligne 4 colonne 25, ligne 47 - ligne 59 ---	1-28
A	DE 30 43 323 A (GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO) 16 juillet 1981 (1981-07-16) page 9, alinéa 4; revendications 1-6 page 15, alinéas 2,3 --- -/-	1-28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertin-van Bommel, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derivé Internationale No

PCT/83/02359

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 88 04311 A (DYNO INDUSTRIER AS) 16 juin 1988 (1988-06-16) page 2, ligne 7 - ligne 12; revendications page 4, ligne 1 - ligne 39 ----	1-28
A	US 3 865 606 A (LINDSTADT HANS-JURGEN ET AL) 11 février 1975 (1975-02-11) colonne 1, ligne 24 -colonne 2, ligne 43 -----	1-28

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 93/02359

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1152049	A	07-11-2001	BR 0101697 A	18-12-2001
			CN 1322793 A	21-11-2001
			EP 1152049 A2	07-11-2001
US 4666457	A	19-05-1987	US 4684372 A	04-08-1987
			AT 80414 T	15-09-1992
			AU 6525686 A	05-05-1987
			DE 3686716 D1	15-10-1992
			DE 3686716 T2	04-03-1993
			EP 0243452 A1	04-11-1987
			EP 0479771 A2	08-04-1992
			ES 2002852 A6	01-10-1988
			IE 60177 B1	15-06-1994
			JP 3048514 B2	05-06-2000
			JP 9316468 A	09-12-1997
			JP 8006107 B	24-01-1996
			JP 63501578 T	16-06-1988
			KR 9411834 B1	26-12-1994
			WO 8702376 A1	23-04-1987
			AT 79787 T	15-09-1992
			AU 574403 B2	07-07-1988
			AU 3556584 A	22-05-1985
			DE 3485895 D1	01-10-1992
			DE 3485895 T2	01-04-1993
			DK 171344 B1	16-09-1996
			EP 0144257 A2	12-06-1985
			ES 8605569 A1	01-09-1986
			ES 8603281 A1	16-04-1986
			FI 852614 A	02-07-1985
			JP 2644411 B2	25-08-1997
			JP 5230479 A	07-09-1993
			JP 2543495 B2	16-10-1996
			JP 61501754 T	21-08-1986
			MX 160502 A	12-03-1990
			NO 852637 A ,B,	01-07-1985
			WO 8501889 A1	09-05-1985
			US RE36983 E	12-12-2000
			US 4793826 A	27-12-1988
DE 3043323	A	16-07-1981	US 4332695 A	01-06-1982
			DE 3043323 A1	16-07-1981
			JP 56100897 A	13-08-1981
WO 8804311	A	16-06-1988	AT 64611 T	15-07-1991
			AU 8338887 A	30-06-1988
			BR 8707573 A	21-02-1989
			DE 3770942 D1	25-07-1991
			DK 447088 A	10-08-1988
			EP 0292526 A1	30-11-1988
			FI 883699 A	09-08-1988
			JP 1502122 T	27-07-1989
			NO 883507 A	28-11-1988
			WO 8804311 A1	16-06-1988
US 3865606	A	11-02-1975	DE 2201127 A1	19-07-1973
			BE 793817 A1	10-07-1973
			CA 998909 A1	26-10-1976
			CH 545331 A	15-12-1973



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/93/02359

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3865606 A		FI 55450 B	30-04-1979
		FR 2167879 A1	24-08-1973
		GB 1383471 A	12-02-1974
		IT 972523 B	31-05-1974
		JP 48080606 A	29-10-1973
		NL 7300300 A	13-07-1973

---